ÜBER BETAINE DES CAMPHERS

Verkürzte Fassung der

Inaugural-Dissertation

der mathematisch-naturwissenschaftlichen Abteilung der philosophischen Fakultät der Universität Basel zur Erlangung der Doktorwürde

vorgelegt von

WERNER FLATT

aus Basel

BASEL
Buchdruckerei Emil Birkhäuser & Cie.
1931

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41544313_0113

ÜBER
BETAINE DES CAMPHERS

Verkürzte Fassung der

Inaugural-Dissertation

der mathematisch-naturwissenschaftlichen Abteilung der philosophischen Fakultät der Universität Basel zur Erlangung der Doktorwürde

vorgelegt von

WERNER FLATT

aus Basel

BASEL
Buchdruckerei Emil Birkhäuser & Cie.
1931

Genehmigt von der mathematisch-naturwissenschaftlichen Abteilung der philosophischen Fakultät auf Antrag der Herren Professoren Dr. *H. Rupe* und Dr. *Fr. Fichter*.

Basel, den 5. Mai 1931.

Prof. Dr. *W. Matthies*
Dekan.

Herrn *Werner Flatt* wurde von der mathematisch-naturwissenschaftlichen Abteilung der philosophischen Fakultät der Universität Basel am 5. Mai 1931 erlaubt, diese verkürzte Fassung seiner am 5. Mai 1931 genehmigten Inaugural-Dissertation drucken zu lassen. Die vollinhaltliche Arbeit kann eingesehen oder entliehen werden:

1. in der Chemischen Anstalt der Universität Basel;
2. in der Universitätsbibliothek Basel;
3. in der Schweizerischen Landesbibliothek Bern.

R. UNIV.
BIBLIOTHEEK
LEIDEN

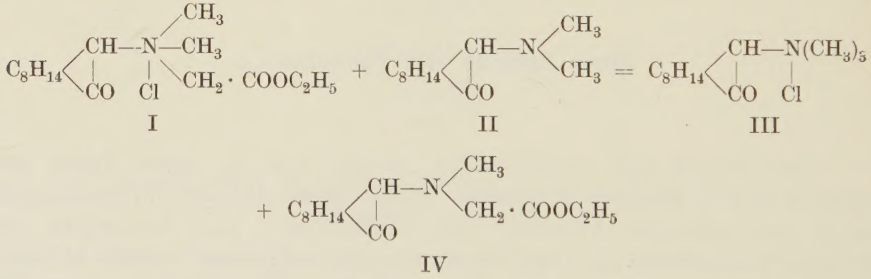
Sonderabdruck aus Helvetica Chimica Acta, Volumen XIV
Fasciculus Quintus.

Über Betaine des Camphers I.

Der Zweck der vorliegenden Arbeit war in erster Linie der, optisch aktive Betaine kennen zu lernen, denn da diese Verbindungen nach den schönen Arbeiten von *Willstätter*[1]) und besonders von *Pfeiffer*[2]) zweifellos als Dipolverbindungen aufgefasst werden müssen, so erwarteten wir von der polarimetrischen Untersuchung bzw. der Bestimmung der Rotationsdispersion allerlei nützliche Aufschlüsse zu erhalten.

[1]) *Willstätter*, B. **35**, 584 (1902).
[2]) *Pfeiffer*, B. **55**, 1762 (1922).

Wir gingen zunächst vom Dimethyl-aminocampher aus, für welchen eine bequeme Darstellungsweise ausgearbeitet wurde. Nun versuchten wir an diese tertiäre Base Chloressigsäure-äthylester anzulagern; in der Kälte erfolgte kaum eine Anlagerung, beim Erwärmen aber unter Druck auf 160—170° entstanden zwei Verbindungen, eine feste, weisse, krystalline Masse und ein Öl von ziemlich stark basischen Eigenschaften, das sich unter vermindertem Druck destillieren liess. Der feste weisse Körper lieferte beim Umkrystallisieren aus Essigester und Alkohol das Chlorhydrat des Dimethyl-aminocamphers, erst eine spätere genaue Untersuchung zeigte, dass die ursprüngliche Verbindung zum Teil aus quaternärem Trimethyl-camphoryl-ammoniumchlorid bestand, welches durch Umkrystallisation aus Essigester-Alkohol, wahrscheinlich unter Abspaltung von Methylalkohol, in Dimethyl-aminocampher übergegangen war. Um die Konstitution des fraglichen Kondensationsproduktes aufzuklären, wurde mit Bariumhydroxyd erwärmt, wodurch Verseifung eintrat und, allerdings nur in einem einzigen Falle, das schön krystallisierende Bariumsalz einer Aminosäure entstand. Bei der Einwirkung von salpetriger Säure entstand ein prachtvoll krystallisierendes Nitrosamin, sodass wir längere Zeit glaubten, wir hätten es mit einer sekundären Base zu tun. Das oben erwähnte basische Öl wurde nun mit Methyljodid oder Methylbromid auf 100° im Rohr erwärmt. Dabei konnte in dem einen Falle Jodessigester, im andern Falle Bromessigester mit aller Sicherheit nachgewiesen werden (siehe den experimentellen Teil) und daneben in beiden Fällen eine wasserlösliche Substanz, welche vermittels ihres Perchlorates als Trimethyl-camphoryl-ammoniumjodid bzw. -bromid III identifiziert werden konnte. Damit war die Konstitution dieser öligen Base aufgeklärt. Die Einwirkung von Chloressigsäure-äthylester verlief folgendermassen:



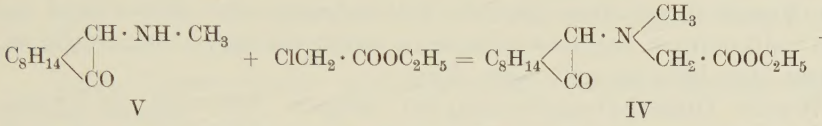
I II III

IV

Zunächst findet normale Anlagerung statt zu einem Chlorid des Camphoryl-dimethyl-glycinesters I, aber auf dieses Anlagerungsprodukt wirkt eine zweite Molekel Dimethyl-aminocampher II ein unter Bildung von Trimethyl-camphoryl-ammoniumchlorid III einerseits und Camphoryl-methyl-

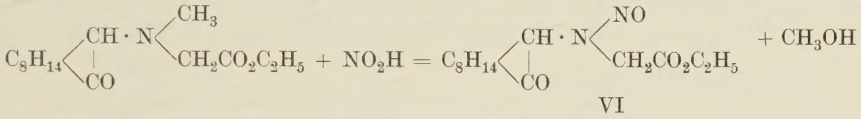
aminoessigsäure-äthylester IV andererseits, und aus diesem Ester besteht das basische flüssige Reaktionsprodukt[1]).

Die Konstitution des Camphoryl-methyl-aminoessigesters konnte auch dadurch sichergestellt werden, dass genau die gleiche Verbindung bei der Einwirkung von Chloressigsäure-äthylester auf Monomethyl-aminocampher V erhalten werden konnte:



V IV

Unerklärlich blieb noch zunächst die Konstitution des schön krystallisierenden oben erwähnten Nitrosamins. Wir fanden später, dass dieser Körper identisch war mit einer schon von *Einhorn* und *Jahn*[2]) beschriebenen Verbindung VI, die durch Einwirkung von salpetriger Säure auf Camphoryl-aminoessigsäure-äthylester dargestellt worden war. In unserem Falle ist also eine Methylgruppe durch den Nitrosorest verdrängt worden:



VI

Dieser Fall dürfte ziemlich selten sein und da uns keine Analogie bekannt war, so wandten wir uns an einen ausgezeichneten Kenner dieses Gebietes, Herrn Prof. *E. Bamberger*, welcher die grosse Freundlichkeit hatte, uns mitzuteilen, dass ihm einmal ein solcher Fall: Verdrängung von Methyl durch die Nitrosogruppe beim β-Anisoyl-methyl-phenylhydrazid begegnet sei[3]).

Ganz analog wie die Reaktion mit Chloressigsäure-äthylester verlief auch die mit dem Methylester, jedoch sei erwähnt, dass eine kleine Menge Dimethyl-aminocampher-chlorhydrat bei längerer Einwirkung von Chloressigsäure-estern auf Dimethyl-aminocampher bei Zimmertemperatur entstand.

---

[1]) Diese Reaktionen stehen vollkommen im Einklang mit den von *E. Wedekind* schon vor längerer Zeit gemachten Erfahrungen (B. **35**, 766 und 3580 (1902)); seine Arbeiten waren uns zunächst entgangen. Wir wurden erst später darauf aufmerksam, als wir die Konstitution unserer Körper schon aufgeklärt hatten, weil wir anfangs in einer ganz anderen Richtung glaubten suchen zu müssen.

[2]) B. **35**, 3662 (1902).

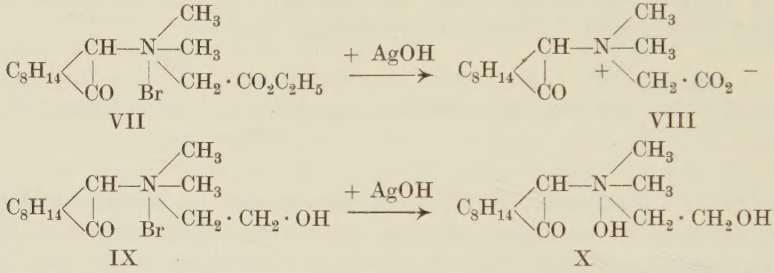
[3]) *Bamberger* und *Pemsel*, B. **36**, 361—367 (1903).

Professor *Bamberger* macht dazu die interessante Bemerkung: „Ich glaube, dass der Vorgang

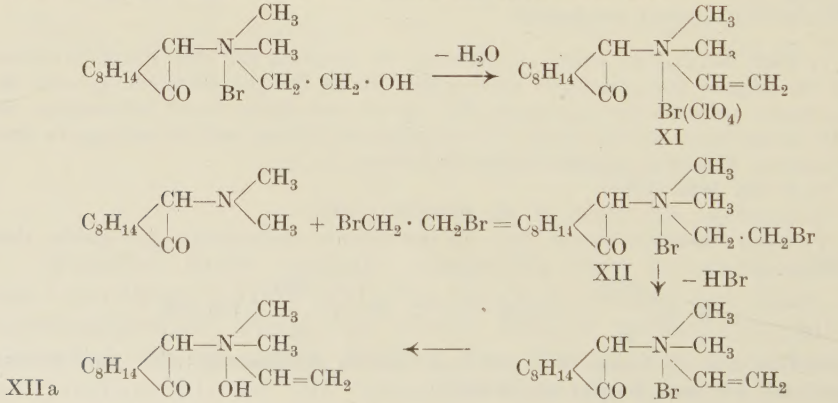
reversibel ist und die rechte Seite praktisch nicht in Erscheinung tritt — nur in Ausnahmefällen, wie zum Beispiel bei Ihnen."

Im Gegensatz zum Chloressigsäure-ester lagert sich Bromessigsäure-ester schon beim Stehen bei Raumtemperatur rasch an Dimethyl-aminocampher an. Hier entsteht das normale Bromhydrat des Camphoryl-dimethyl-glycin-äthylesters VII, aus welchem mit feuchtem Silberoxyd das Camphoryl-betain VIII dargestellt werden konnte. Bemerkenswert ist ferner, dass hier nur unter Verwendung eines grossen Überschusses von Silberoxyd das Brom vollkommen herausgenommen werden konnte. Über die Eigenschaften des Betains siehe exp. Teil.

Wurde Dimethyl-aminocampher längere Zeit mit Äthylenbromhydrin auf dem Wasserbad erwärmt, so entstand Camphoryl-dimethyl-oxyäthyl-ammoniumbromid (Bromhydrat des Camphoryl-cholins) IX, eine ziemlich zersetzliche Verbindung, welche mit Silberoxyd in Camphoryl-cholin X umgewandelt werden konnte (Camphoryl-dimethyl-oxyäthyl-ammoniumhydroxyd, konnte durch ein Goldsalz charakterisiert werden):



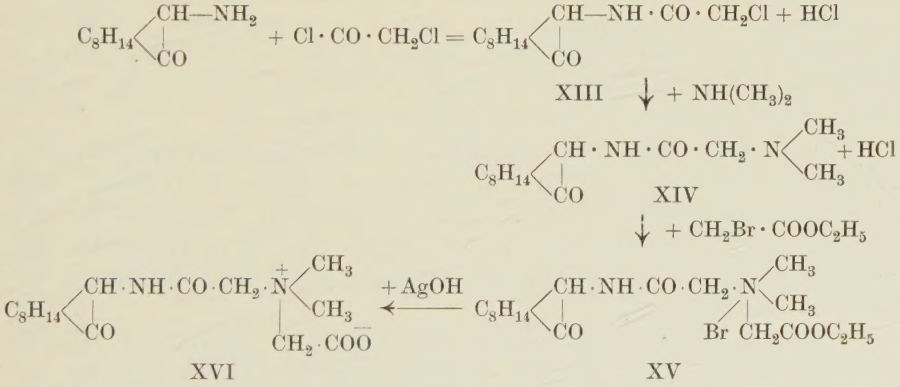
Wurde das eben erwähnte Bromhydrat oder auch die freie Camphoryl-cholinbase mit konz. Salzsäure mehrmals auf dem Wasserbade eingedampft, so konnte Vinyl-dimethyl-camphoryl-ammoniumhydroxyd (das HBr-Salz) XI mit Hilfe seines schön krystallisierenden Perchlorates erhalten werden, und derselbe Körper konnte auch dargestellt werden durch Erwärmen von Dimethyl-aminocampher mit Äthylenbromid im Rohr auf 100°.



Das zunächst entstandene Ammoniumbromidderivat XII konnte nicht ganz rein erhalten werden, doch lieferte es mit Silberoxyd einen stark basischen Körper, der mit Überchlorsäure dasselbe schön krystallisierende Camphoryl-neurin-perchlorat ergab. Bei der Darstellung des Camphoryl-neurins durch Erwärmen des Cholins mit Salzsäure konnte noch in kleiner Menge eine zweite Substanz mit Hilfe ihres Perchlorates isoliert werden, deren Konstitution wir aber noch nicht aufklären konnten[1]).

Dieses Neurin konnte noch durch das Goldkomplexsalz charakterisiert werden.

Versuche mit Chloracetyl-aminocampher: Chloracetylchlorid reagiert leicht mit Aminocampher unter Bildung einer Chloracetylverbindung XIII, eine dicke, zähflüssige Masse, aber gut unter vermindertem Drucke zu destillieren. Daraus entstand mit Dimethylamin eine neue, stark basische Verbindung (XIV), der Dimethylamino-acetyl-aminocampher. Sie lagerte Bromessigester unter starker Wärmeentwicklung momentan an, wobei das Bromhydrat des (Acet-amino-camphoryl)-dimethylamino-essigsäure-äthylesters entstand[2]) XV:



XVI XV

Aus der wässrigen Lösung des Bromides konnte mit Silberoxyd — diesmal mit der berechneten Menge — das neue Betaïn dargestellt werden, (Acet-amino-camphoryl)-betaïn XVI. Der schön krystallisierende Körper zeichnet sich durch eine auffallende Schwerlöslichkeit in organischen Lösungsmitteln und besonders auch in Wasser aus.

[1]) Nach neueren Ansichten scheinen die älteren Angaben, nach welchen Cholin durch Erhitzen mit Salzsäure oder Barytwasser in Neurin übergeht, nicht richtig zu sein (vgl. *Beilstein* IV, 279).

[2]) Der Unterschied im Verhalten der beiden tertiären Campherbasen gegenüber Bromessigester ist sehr charakteristisch: Dimethyl-aminocampher lagert diesen erst beim Erwärmen auf 100° oder bei mehrtägigem Stehen bei Raumtemperatur an, und Dimethylamino-acetyl-aminocampher fast momentan unter starker spontaner Erwärmung.

Wurde Chloracetyl-aminocampher mit Trimethylamin in Reaktion gebracht, so entstand ein gut krystallisierendes quaternäres Ammoniumchlorid: (Acet-amino-camphoryl)-trimethyl-ammoniumchlorid (Dimethylamino-acetyl-aminocampher-chlormethylat) XVII:

XVII XVIII

Mit Perchlorsäure entsteht daraus ein schönes Perchlorat, ebenso konnte ein Goldkomplexsalz davon dargestellt werden. Mit Silberoxyd behandelt, lieferte uns das Chlorid die quaternäre Ammoniumbase: (Acet-amino-camphoryl)-trimethyl-ammoniumhydroxyd XVIII, eine stark alkalisch reagierende amorphe Substanz.

Optische Untersuchungen.

Bei der optischen Untersuchung hatten wir ganz verschiedene Typen vor uns, Verbindungen mit dreiwertigem Stickstoff und mit fünfwertigem Stickstoff, Salze und freie Basen. Zudem waren die Verhältnisse von Lösungsmitteln und Konzentrationen etwas verschieden, sodass bei Vergleichen Vorsicht geboten ist. Wir glauben trotzdem auf Grund der Bestimmung der Rotationsdispersion einige nicht uninteressante Tatsachen gefunden zu haben.

Beim Übergang von Camphoryl-dimethyl-ammonium-bromid-essigsäure-äthylester VII in das Camphoryl-betaïn VIII zeigte sich eine bemerkenswerte Zunahme der spezifischen Drehung, für die D-Linie 8,8°, zweifellos hat dieses Betaïn (mit Ausnahme des ungesättigten Neurins) die stärkste Drehung unter den von uns untersuchten Substanzen.

Interessant sind die beiden Verbindungen mit einem zweiten Stickstoffatom, also der (Acet-amino-camphoryl)-dimethyl-ammonium-bromid-essigsäure-äthylester XV und das aus diesem dargestellte (Acet-amino-camphoryl)-betaïn XVI. Der erstere hat eine so schwache Drehung, dass wir diese nur für zwei Wellenlängen bestimmt haben, denn nach den Untersuchungen von *R. Rinderknecht*[1]) wissen wir, dass die Berechnung der Konstanten bei Zugrundelegung eines Ablesungsfehlers von $\pm$ 0,02 nicht mehr zuverlässig ist, wenn die abgelesene Drehung unter $[\alpha]_D = 4^0$ geht.

Etwas grösser sind die Ablesungen des (Acet-amino-camphoryl)-betains, doch auch diese Drehung ist sehr schwach. Soweit wir bis jetzt beurteilen können, dürften diese beiden Körper eine anormale Rotationsdispersion aufweisen. Eine allerdings etwas approximative

[1]) Helv. **8**, 179 (1925).

Beurteilung der Rotationsdispersion haben wir in der Zahl für den Quotienten $\frac{[\alpha]_F}{|\alpha|_C}$, der mit Ausnahme der beiden eben genannten Verbindungen für alle hier untersuchten Körper eine erfreuliche Übereinstimmung zeigt, im Mittel 2,06. Diese Zahl entfernt sich allerdings nicht unbedeutend von den bisher berechneten Konstanten der Campherreihe, Campher selbst hat 2,8, Camphyl-carbinol 2,45. Eine langjährige Erfahrung aber, gestützt auf ein grosses, in unserm Laboratorium gesammeltes Material, zeigt uns, dass, wenn diese Konstante 1,6 erreicht oder darunter geht, eine Anomalie der Rotationsdispersion vorliegt.

Werden in einer Reihe von verhältnismässig stark drehenden Substanzen andere gefunden, welche durch sehr niedriges Drehungsvermögen aus der Reihe herausfallen, so ist fast immer eine Anomalie vorhanden. Auch ist für (Acet-amino-camphoryl)-betain λ_0^2 negativ, was meistens (aber nicht immer) auf eine Anomalie schliessen lässt[1]).

Auf alle Fälle, wenn wir *P. Pfeiffer*'s Hypothese[2]) adoptieren, haben wir im Stickstoffatom eines Betaïns valenzchemisch eine Besonderheit vor uns, seine Valenzen sind nicht vollkommen abgesättigt.

Es ist ja wahrscheinlich, dass die für das (Acet-amino-camphoryl)-betain berechneten Konstanten nicht ganz sicher sind, weil die spezifischen Drehungen klein sind, aber an einer Anomalie dürfte doch wohl nicht zu zweifeln sein. Dasselbe muss auch für die diesem Betain zugrunde liegende Aminosäure (resp. ihr Bromid) gelten. Diese Art der Fernewirkung ist wieder sehr seltsam, denn obgleich in verhältnismässig grosser Entfernung vom asymmetrischen Zentrum des Camphers eine neue Gruppe mit einem zweiten Stickstoffatom eingeführt wurde, ist ihr Einfluss doch ein grosser: starker Rückgang des Drehungsvermögens, anormale Rotationsdispersion.

Es wird später sehr interessant sein, gerade derartige Erscheinungen auf Grund spektrometrischer Untersuchungen weiter zu verfolgen, im Hinblick auf die schönen Arbeiten von *Kuhn*, *Freudenberg* und ihrer Schüler[3]), von denen wir uns einen grossen Fortschritt für diesen Zweig der Stereochemie versprechen (Feststellung des Produktes des Anisotropie-Faktors mit dem Faktor der Lichtabsorption[4])).

Die optischen Drehungen des Camphoryl-cholins X und seines Bromides IX zeigen nichts aussergewöhnliches; sie sind

[1]) Über negative λ_0^2 wird demnächst in einer besondern Veröffentlichung diskutiert werden.

[2]) B. **55**, 1762 (1922).

[3]) B. **63**, 190, 2367 (1930); **64**, 703 (1931).

[4]) Vergl. auch die sehr interessanten Veröffentlichungen von *G. Kortum*, Physikal. Z. **1930**, 641; Z. angew. Ch. **43**, 341 (1930).

Substanz	Lösungsmittel	Rohrlänge	$\alpha^{20}_{656,3}$	$\alpha^{20}_{616.2}$	$\alpha^{20}_{589,3}$	$\alpha^{20}_{546,07}$	$\alpha^{20}_{510,56}$	$\alpha^{20}_{486,1}$	d^{20}_{4}
Camphoryl-dimethyl-ammonium-bromid-essigsäure-äthylester (VII)	Wasser 9,78%	1 dm	3,63	4,21	4,69	5,70	6,78	7,74	1,0224
Camphoryl-dimethyl-ammonium-bromid-essigsäure-äthylester (VII)	Alkohol 10,06%	1 dm	2,68	3,10	3,44	4,16	4,92	5,59	0,8324
Camphoryl-betain (VIII) . . .	Wasser 10,00%	1 dm	4,40	5,06	5,66	6,82	8,08	9,22	1,0162
Camphoryl-methyl-amino-essigsäure-äthylester (IV)	in Substanz	0,5 dm	17,03	19,56	21,79	25,95	30,59	34,46	1,0449
Camphoryl-methyl-amino-essigsäure-äthylester (IV)	Alkohol 9,75%	1 dm	2,06	2,36	2,60	3,07	3,59	3,98	0,8167
(Acet-amino-camphoryl)-dimethyl-ammonium-bromid-essigsäure-äthylester (XV). .	Wasser 6,07%	1 dm	0,40	—	0,48	—	—	—	1,0134
(Acet-amino-camphoryl)-betain (XVI).	Wasser+Pyridin (3 : 1) 5,45%	1 dm	0,56	0,66	0,71	0,79	0,88	0,91	1,0145
Camphoryl-cholin-bromid (IX)	Wasser 9,09%	1 dm	2,97	3,44	3,85	4,63	5,53	6.25	1,0222
Camphoryl-cholin (X)	Wasser 9,75%	1 dm	3,03	3,46	3,91	4,73	5,61	6,44	1,0154
Camphoryl-neurin (XIIa) . . .	Wasser 4,34%	0,5 dm	1,29	1,44	1,64	1,96	2,33	2,60	1,0048

Substanz	Lösungsmittel	$[\alpha]^{20}_{656,3}$	$[\alpha]^{20}_{616,2}$	$[\alpha]^{20}_{589,3}$	$[\alpha]^{20}_{546,07}$	$[\alpha]^{20}_{510,56}$	$[\alpha]^{20}_{486,1}$	$\frac{[\alpha]_{486,1}}{[\alpha]_{656,3}}$	λ_α	λ^2_0	P.R.D.	K
Camphoryl-dimethyl-ammonium-bromid-essigsäure-äthylester (VII)	Wasser 9,78%	36,3	42,1	46,9	57,0	67,8	77,4	2,13	622,4	0,06554	159,3	13,23
Camphoryl-dimethyl-ammonium-bromid-essigsäure-äthylester (VII)	Alkohol 10,06%	32,00	37,01	41,07	49,66	58,74	66,74	2,09	632,8	0,05825	152,7	11,89
Camphoryl-betain (VIII) . . .	Wasser 10,00%	43,30	49,79	55,70	67,11	79,51	90,73	2,09	601,7	0,05973	154,0	16,00
Camphoryl-methyl-amino-essigsäure-äthylester (IV)	in Substanz	32,60	37,44	41,71	49,67	58,55	65,96	2,02	649,2	0,04677	140,4	12,50
Camphoryl-methyl-amino-essigsäure-äthylester (IV)	Alkohol 9,75%	25,86	29,62	32,64	38,54	45,06	49,96	1,93	678,1	0,02911	115,7	10,38
(Acet-amino-camphoryl)-dimethyl-ammonium-bromid-essigsäure-äthylester (XV) .	Wasser 6,07%	6,50	—	7,80	—	—	—	—	—	—	—	—
(Acet-amino-camphoryl)-betain (XVI).	Wasser + Pyridin (3 : 1) 5,45%	10,13	11,94	12,84	14,29	15,92	16,46	1,63	878,5	–0,08512	–	5,424
Camphoryl-cholin-bromid (IX)	Wasser 9,09%	31,96	37,02	41,43	49,82	59,51	67,26	2,10	629,3	0,06120	155,7	11,82
Camphoryl-cholin (X)	Wasser 9,75%	30,61	34,95	39,49	47,78	56,67	65,05	2,13	623,1	0,06548	159,4	11,09
Camphoryl-neurin (XIIa) . . .	Wasser 4,34%	59,17	66,05	75,23	89,91	106,88	119,26	2,02	647,7	0,05320	149,4	22,01

von derselben Grössenordnung wie die der Glycinester-Verbindungen und zeigen vollkommen normale Rotationsdispersion, wie aus dem P. R. D. ersichtlich ist. Was das Camphoryl-neurin XIIa betrifft, hat sich unsere Erwartung bestätigt: Seine optische Drehung ist viel stärker als die des Camphoryl-cholins, wir treffen hier überhaupt die stärkste Drehung an unter sämtlichen in dieser Arbeit untersuchten Körpern, aber auch diese Verbindung dispergiert vollkommen normal.

Die P. R. D. (Produkte der Rotations-Dispersion) zeigen im allgemeinen gute Übereinstimmung, wenn man die Verschiedenheit der Lösungsmittel und der Konzentrationen in Betracht zieht, sie betragen im Mittel: 155,1.

Die P. R. D. sind für: Campher 195,1[1]), Camphanderivate 126,5[1]), Bornylenderivate 150,4[2]), Methylencampherderivate 179,3[1]).

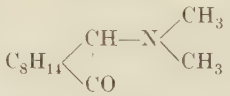
Zu den optischen Untersuchungen muss noch folgendes beigefügt werden:

Nicht alle optisch untersuchten Körper liessen sich durch Umkrystallisieren oder durch Destillieren reinigen, Camphoryl-dimethyl-ammonium-bromid-essigsäure-äthylester, Camphoryl-betain, (Acetamino-camphoryl)-dimethyl-ammonium-bromid-essigsäure-äthylester und Camphoryl-cholin-bromid konnten nur durch sorgfältiges Ausäthern der wässrigen Lösung gereinigt werden, immerhin zeigten die Analysen, dass ziemlich reine Produkte vorlagen. Etwas unsicherer war der Reinheitsgrad und der Gehalt der untersuchten Lösungen von Camphoryl-cholin und von Camphoryl-neurin. Da sich diese Substanzen nicht unzersetzt eindunsten und trocknen liessen, wurde der Gehalt ihrer frisch dargestellten, zur optischen Untersuchung verwendeten Lösungen durch Eintrocknen und Wägen einer abpipettierten Menge der Lösungen bestimmt.

Zusammenfassend muss gesagt werden, dass man auf Grund der hier vorliegenden Messungen noch nicht zu einem abschliessenden Urteil gelangen kann, dafür muss noch mehr Material beigebracht werden. Die Arbeiten dafür sind im Gange.

Experimenteller Teil.

Dimethyl-aminocampher.



70 g frisch dargestellter, pulverisierter Aminocampher wurden in 100 g Wasser suspendiert, dann erwärmte man auf 60—70° und liess unter tüchtigem Rühren 110 g Dimethylsulfat und 65 cm³ 40-proz. Natronlauge gleichmässig zulaufen. Nach ungefähr zwei Stunden

[1]) A. **428**, 196 (1921). [2]) A. **440**, 219 (1924).

wurde Natronlauge im Überschuss zugefügt und die frei werdende Base mit Wasserdampf überdestilliert. Das Destillat wurde in 20-proz. Perchlorsäure aufgefangen. Die perchlorsauren Destillate, die nicht zu viel überschüssige Perchlorsäure enthalten sollen, wurden auf dem Wasserbade eingeengt, beim Erkalten schied sich das in kaltem Wasser sehr schwer lösliche Dimethyl-aminocampher-perchlorat in prächtigen, langen Prismen aus. Ausbeute: 87 g = 72% der Theorie. Mehrmals (gewöhnlich genügte eine zweimalige Krystallisation) aus heissem Wasser umkrystallisiert zeigte das Dimethyl-aminocampher-perchlorat den Schmelzpunkt 229—230°.

0,0837 g Subst. gaben 0,1486 g CO_2 und 0,0566 g H_2O
0,3373 g Subst. gaben 13,9 cm³ N_2 (9°, 747,5 mm)
0,2678 g Subst. gaben 0,1307 g AgCl

$C_{12}H_{22}O_5NCl$	Ber.	C 48,71	H 7,50	N 4,74	Cl 11,99%
	Gef. „	48,42 „	7,57 „	4,85 „	12,07%

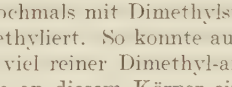
Aus dem Dimethyl-aminocampher-perchlorat wurde die freie Base durch überschüssige reine Natronlauge in Freiheit gesetzt und in Äther aufgenommen. Die ätherische Lösung wurde über Kaliumhydroxyd getrocknet, der Äther abdestilliert und der Dimethyl-aminocampher unter vermindertem Druck destilliert. Beim Druck von 13 mm ging er ohne Vorlauf und ohne nennenswerten Rückstand bei 111° innerhalb eines Grades über.

Frisch destillierter Dimethyl-aminocampher bleibt selbst im Eis-Kochsalzkältegemisch flüssig. Wird aber eine Probe mit Kohlendioxydschnee gekühlt, so erstarrt sie sofort. Mit einer Spur der festen Substanz angeimpft, erstarrt der flüssige Körper sogleich zu einer festen, von Krystallen durchzogenen Masse, die bei 37° schmilzt. (*P. Duden* und *W. Pritzkow*[1]).

Die Verwendung von Aminocampher-carbonat anstelle des Aminocamphers, sowie auch Zusätze von Pyridin[2]) als Katalysator ergaben schlechtere Ausbeuten.

Die beim Umkrystallisieren des Dimethyl-aminocampher-perchlorates aus den Mutterlaugen erhaltenen niedriger schmelzenden Gemische der Perchlorate von Monomethyl-aminocampher und Aminocampher wurden mit Natronlauge in die freien Basen umgewandelt. Diese wurden mit Wasserdampf übergetrieben, mit Äther aufgenommen und nach dem Verjagen des Äthers nochmals mit Dimethylsulfat und Natronlauge nach dem oben beschriebenen Verfahren methyliert. So konnte aus den gesammelten Rückständen der Mutterlaugen noch ziemlich viel reiner Dimethyl-aminocampher gewonnen werden, wodurch die endgültige Ausbeute an diesem Körper eine sehr gute wurde.

Trimethyl-camphoryl-ammonium-perchlorat.



Das nach der Vorschrift von *P. Duden* und *W. Pritzkow*[3]) dargestellte Jodmethylat des Dimethyl-aminocamphers wurde in Wasser

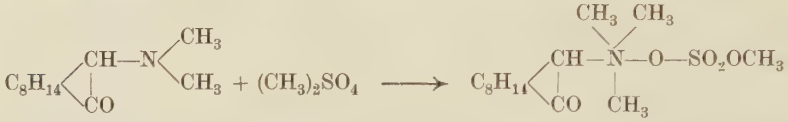
[1]) B. **32**, 1542 (1899).
[2]) *F. G. Germuth*, Am. Soc. **51**, 1555 (1929). [3]) B. **32**, 1543 (1899).

gelöst und mit Perchlorsäure versetzt. Sofort krystallisierte ein in kaltem Wasser sehr schwer lösliches Salz aus. Es wurde abgesaugt und mehrmals aus heissem Wasser umkrystallisiert. Aus konzentrierter Lösung schied sich das *Trimethyl-camphoryl-ammonium-perchlorat* in derben Krystallnadeln aus, während es aus einer verdünnteren Lösung in feinen, prächtigen Federfahnen auskrystallisierte. Der Schmelzpunkt liegt bei 233°.

0,1026 g Subst. gaben 0,1903 g CO_2 und 0,0706 g H_2O
0,2772 g Subst. gaben 11,2 cm^3 N_2 (13°, 732 mm)
0,2503 g Subst. gaben 0,1168 g AgCl

$C_{13}H_{24}O_5NCl$	Ber. C 50,38	H 7,81	N 4,52	Cl 11,45%
	Gef. „ 50,58	„ 7,70	„ 4,57	„ 11,54%

Einwirkung von Dimethylsulfat auf Dimethyl-aminocampher.



5,5 g Dimethyl-aminocampher wurden mit 3,6 g Dimethylsulfat versetzt und umgeschüttelt; die Mischung erwärmte sich stark und gab beim Stehen über Nacht eine hellbraune, feste, zum Teil krystalline Masse, die sich in Wasser und in Alkohol sehr leicht löste, in Essigester war sie ziemlich schwer, in Benzol schwer löslich, doch konnte kein geeignetes Lösemittel gefunden werden, aus dem sich das Reaktionsprodukt umkrystallisieren liess. Eine völlige Reinigung war deshalb nicht möglich.

Wurde aber die wässrige Lösung des Reaktionsproduktes mit Perchlorsäure versetzt, so krystallisierten sofort die bekannten Federfahnen des Trimethyl-camphoryl-ammonium-perchlorates aus, die aus heissem Wasser umkrystallisiert, bei 233° schmolzen. Eine Mischung mit dem aus Dimethyl-aminocampher-jodmethylat dargestellten Trimethyl-camphoryl-ammonium-perchlorat (Schmelzpunkt 233°) schmolz bei 233°.

Einwirkung von Monochlor-essigsäure-äthylester auf Dimethyl-aminocampher.

Zwei Einschlussröhren mit je 30,3 g Dimethyl-aminocampher und 19 g Chlor-essigsäure-äthylester wurden drei Tage lang im Wasserbade erhitzt. Dabei entstand eine von einem hellgelben Öl durchdrungene weisse Krystallmasse, die Röhren zeigten beim Öffnen keinen Überdruck. Der Inhalt der beiden Röhren wurde vereinigt, die Krystalle wurden in Wasser gelöst, das wasserunlösliche Öl nahm man in Äther auf. Die wässrige Lösung wurde auf dem Wasserbade eingeengt und im Vakuumexsikkator völlig getrocknet. (Rohausbeute 33,7 g.) Diese feste, weisse Masse war in Wasser und in Alkohol sehr

leicht löslich. Beim Umkrystallisieren aus heissem Essigester mit ein wenig Alkohol wurde eine kleine Menge glänzender Kryställchen erhalten, die bei 237° schmolzen. Ein Gemisch mit Dimethyl-aminocampher-chlorhydrat vom Smp. 239° schmolz bei 237°. Die wässrige Lösung dieser Krystalle gab mit Perchlorsäure ein Perchlorat vom Smp. 227°. Ein Gemisch mit Dimethyl-amino-campher-perchlorat vom Smp. 230° schmolz bei 228°, während die Mischung mit Trimethyl-camphoryl-ammonium-perchlorat (Smp. 233°) bei 172—177° schmolz.

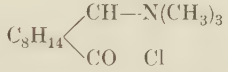
4,155 mg Subst. gaben 9,380 mg CO_2 und 3,530 mg H_2O
0,2865 g Subst. gaben 15,1 cm³ N_2 (12°, 750 mm)
0,1758 g Subst. gaben 0,1096 g AgCl

Chlorhydrat $C_{12}H_{22}ONCl$ Ber. C 62,16 H 9,57 N 6,05 Cl 15,31%
Gef. „ 61,57 „ 9,51 „ 6,14 „ 15,42%

Perchlorat: 0,2002 g Subst. gaben 0,0962 g AgCl
0,3098 g Subst. gaben 0,1518 g AgCl

$C_{12}H_{22}O_5NCl$ Ber. Cl 11,99% Gef. Cl 11,89; 12,12%

Die Hauptmenge des zu untersuchenden festen Produktes blieb im Essigester-Alkohol-Gemisch gelöst und schied sich beim Einengen der Lösung als schmierige, weisse Masse ab. Sie wurde in Wasser gelöst und gab mit verdünnter Perchlorsäure ein in kaltem Wasser sehr schwer lösliches Perchlorat, das aus heissem Wasser in prächtigen Federfahnen vom Schmelzpunkt 233° auskrystallisierte und mit dem aus Dimethyl-aminocampher-jodmethylat mit Perchlorsäure dargestellten Trimethyl-camphoryl-ammonium-perchlorat identisch war. (Mischschmelzpunkt 232°.) Also war bei dieser Reaktion zur Hauptsache Trimethyl-camphoryl-ammoniumchlorid entstanden.



Diese Tatsache wurde aber erst viel später gefunden, da beim Umkrystallisieren des Rohproduktes aus Essigester und Alkohol immer eine kleine Menge des oben erwähnten Dimethyl-aminocampher-chlorhydrats auskrystallisierte, während das Trimethyl-camphoryl-ammonium-chlorid in der Mutterlauge zurückblieb und beim Einengen schmierig ausfiel.

Die ätherische Lösung des bei dieser Reaktion entstandenen wasserunlöslichen Öles wurde mit verdünnter Salzsäure durchgeschüttelt. Die basischen Anteile gingen in die Säure, während ungefähr 16 g unveränderter Chloressigsäure-äthylester im Äther zurückblieben. Aus der salzsauren Lösung wurde mit verdünnter Natronlauge, besser mit Natrium-bicarbonat, ein Öl ausgefällt, das in Äther aufgenommen wurde. Nach dem Trocknen über Magnesiumsulfat wurde der Äther abdestilliert und das zurückbleibende Basengemisch im Vakuum unter 15 mm Druck destilliert. Nach einem Vorlauf von 80—160°

ging zwischen 160° und 170° eine grössere Menge Öl über, die getrennt aufgefangen und nochmals fraktioniert wurde, wobei die unter 13 mm Druck bei 167—168° siedende Fraktion isoliert wurde. Dieses Öl war schwach basisch, löste sich in Salzsäure, gab aber mit verdünnter Perchlorsäure kein festes Perchlorat. Aus ätherischer Lösung wurde durch chlorwasserstoffhaltigen Äther ein salzsaures Salz ausgefällt, das aus heissem Essigester umkrystallisiert in schönen, glänzenden, weissen, gedrungenen Krystallen erhalten wurde und rein bei 159° schmolz. Wie später gefunden wurde, war dieses Salz identisch mit dem Chlorhydrat des Camphoryl-methyl-aminoessigsäure-äthylesters vom Smp. 159°, mit dem es einen Mischschmelzpunkt von 158° gab. Formel IV.

0,1214 g Subst. gaben 0,2638 g CO_2 und 0,0957 g H_2O
0,1854 g Subst. gaben 7,6 cm³ N_2 (11°, 732 mm)
0,5018 g Subst. gaben 19,7 cm³ N_2 (9,5°, 746 mm)
0,1929 g Subst. gaben 8,0 cm³ N_2 (9°, 732 mm)
0,1877 g Subst. gaben 0,0876 g AgCl

$C_{15}H_{26}O_3NCl$ Ber. C 59,27 H 8,63 N 4,61 Cl 11,68%
Gef. „ 59,26 „ 8,82 „ 4,68; 4,60; 4,78 „ 11,55%

Camphoryl-methyl-aminoessigsäure-äthylester (Formel IV).

Camphoryl-methyl-aminoessigsäure-äthylester konnte aus dem aus der Einwirkung von Chloressigsäure-äthylester auf Dimethyl-aminocampher erhaltenen Basengemisch selbst durch engstes Fraktionieren nie genügend rein erhalten werden. Deshalb wurde der Ester aus dem durch fraktioniertes Krystallisieren ganz rein dargestellten *Chlorhydrat* durch Schütteln mit Natriumbicarbonatlösung in Freiheit gesetzt und in Äther aufgenommen. Die ätherische Lösung wurde über Magnesiumsulfat getrocknet und der Camphoryl-methyl-aminoessigsäure-äthylester nach dem Verjagen des Äthers im Vakuum destilliert; er ging unter 10 mm Druck bei 163,5° über.

(Wurde anstelle des Bicarbonates Natronlauge verwendet, so wurde der Ester teilweise zersetzt, und die Produkte wiesen einen zu hohen Stickstoffgehalt auf.)

0,1577 g Subst. gaben 7,25 cm³ N_2 (9°, 742 mm)
$C_{15}H_{25}O_3N$ Ber. N 5,24 Gef. N 5,37%

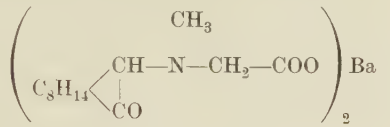
Einwirkung von Chloressigester auf Dimethyl-aminocampher bei Raumtemperatur.

3,5 g Dimethyl-aminocampher wurden mit 2 g Chloressigsäure-äthylester vermischt und 12 Tage bei Zimmertemperatur stehengelassen. Es bildete sich eine kleine Menge schöner, flacher Krystalle, sie wurden in Wasser aufgelöst und die unveränderten Ausgangsmaterialien in Äther aufgenommen. Aus der wässrigen Lösung fällte Perchlorsäure ein weisses Perchlorat aus, das nach mehrmaligem Umkrystallisieren aus heissem Wasser schöne, lange Krystallnadeln vom Schmelzpunkt 230° gab. Diese waren identisch mit Dimethyl-

aminocampher-perchlorat (Mischschmelzpunkt 229°), während ein Gemisch mit Trimethyl-camphoryl-ammonium-perchlorat (Smp. 233°) schon bei 184° schmolz.

Verseifung des Camphoryl-methyl-aminoessigsäure-äthylesters.

4 g des salzsauren Salzes der bei der Einwirkung von Chloressigsäure-äthylester auf Dimethyl-aminocampher entstandenen Base (deren Konstitution bei der Ausführung dieses Versuches noch nicht bekannt war) wurden mit Natriumhydroxyd in die freie Base umgewandelt und durch Ausäthern abgetrennt. Nach dem Verjagen des Äthers wurde die zurückbleibende ölige Base mit 60 cm^3 gesättigter Bariumhydroxydlösung am Rückflusskühler gekocht. Nach ungefähr einer Stunde waren alle Öltropfen verschwunden, es schieden sich feine, verfilzte Nadeln eines Bariumsalzes ab, die abgesaugt und aus heissem Wasser umkrystallisiert wurden. Das Filtrat wurde mit verdünnter Schwefelsäure genau bis zur quantitativen Ausfällung der Bariumionen versetzt. Nach der Entfernung des Bariumsulfates wurde die Lösung eingedunstet, zurück blieb eine gelbe, harzige Masse, die sich nicht umkrystallisieren liess. Sie war sowohl in Säuren als auch in Alkalien löslich, hatte also die Eigenschaften einer Aminosäure. Das Bariumsalz wurde nur ein einziges Mal krystallisiert erhalten, trotz häufiger Wiederholung des Versuches. Smp. 233—235°. Die Analyse erlaubt die Annahme, dass hier das Bariumsalz der Camphoryl-methyl-amino-essigsäure vorlag.



0,2356 g Subst. gaben 0,0991 g $BaSO_4$

$C_{26}H_{40}O_6N_2Ba$ Ber. Ba 2,24 Gef. Ba 2,47%

Spaltung des Camphoryl-methyl-aminoessigsäure-äthylesters mit Methyljodid und Methylbromid.

4 g des Esters wurden mit 8,8 g Methyljodid im Bombenrohr im Wasserbade mehrere Stunden erhitzt. Die entstandene rotbraune, dickflüssige Masse wurde mit Wasser und Äther aufgenommen, beim Ausgiessen des Röhreninhaltes verbreitete sich ein beissender, zu Tränen reizender Geruch (Jod-essigester). Das ätherische und wässrige Gemisch wurde mit Perchlorsäure durchgeschüttelt, diese fällte einen flockigen Niederschlag aus, der durch Absaugen von der Lösung getrennt, mit Alkohol gewaschen und mehrmals aus heissem Wasser umkrystallisiert wurde. Wir erhielten ein schöne Federfahnen bildendes Perchlorat, das bei 233° schmolz und mit Trimethyl-camphoryl-ammonium-perchlorat identisch war. (Mischschmelzpunkt 233°.) Eine Mischung mit Dimethyl-aminocampher-perchlorat vom Smp. 230° schmolz bei 186°. 2 g des Glycinesters wurden darauf mit überschüssigem Methylbromid in einem Bombenrohr eingeschmolzen. Beim Stehenlassen schieden sich einige wenige Krystallflitterchen ab. Die Röhre wurde nun einige Stunden im Wasserbade erhitzt, dann abgekühlt und geöffnet. Das überschüssige Methylbromid wurde verdampft, zurück blieb ein Krystallbrei, der in Wasser aufgelöst wurde. Wasserunlösliche Öltropfen wurden in Äther aufgenommen, starker Geruch nach Bromessigester. Die

wässrige Lösung wurde mit Perchlorsäure versetzt und sofort krystallisierte das charakteristische Perchlorat von Smp. 230° aus, Trimethyl-camphoryl-ammonium-perchlorat.

Die ätherische Lösung des wasserunlöslichen Öles wurde über Magnesiumsulfat getrocknet. Nach dem Abdestillieren des Äthers blieb eine kleine Menge einer stechend riechenden Flüssigkeit zurück, die beim Destillieren den Siedepunkt 154° unter 745 mm Druck zeigte. Dieser stimmte also überein mit dem Siedepunkt des Bromessigsäure-äthylesters. Da die Menge der Flüssigkeit sehr klein war, wurde der Bromessigester zu seiner Identifizierung an eine tertiäre Base angelagert. Der Ester wurde mit dem weiter unten beschriebenen Dimethyl-amino-acetyl-aminocampher (Formel XIV) versetzt, wobei das Gemisch unter starker Erwärmung zu einer zähen, glasigen Masse erstarrte. Diese wurde in Wasser gelöst, von einigen ungelösten Öltröpfchen durch Ausäthern befreit und mit Perchlorsäure versetzt. Sofort fiel ein öliger, weisser Niederschlag aus, der mehrmals aus heissem Wasser umkrystallisiert, feine, weisse Kristalligel vom Schmelzpunkt 134,5° bildete. Dieses Perchlorat war identisch mit dem weiter unten beschriebenen, aus (Acet-amino-camphoryl)-dimethyl-ammonium-bromid-essigsäure-äthylester dargestellten Perchlorat. (Smp. 135°, Mischschmelzpunkt 134°); Formeln XIV und XV.

Einwirkung von salpetriger Säure auf Camphoryl-methyl-aminoessigsäure-äthylester.

Eine Probe des ganz reinen Camphoryl-methyl-glycinesters IV wurde in überschüssiger verdünnter Salzsäure gelöst, mit Eis gekühlt und allmählich mit einem Überschuss von Natriumnitritlösung versetzt. Die Lösung trübte sich, beim Stehen über Nacht bildete sich ein gelbes, von Krystallnädelchen durchdrungenes Öl, das in Äther aufgenommen wurde. Der Äther wurde verjagt und das zurückbleibende Öl in heissem Alkohol gelöst, nach dem Abkühlen wurde tropfenweise Wasser zugegeben, bis sich die Lösung schwach trübte. Bald schieden sich prächtige, weisse, bis 2 cm lange Krystallspiesse aus, die bei 106° schmolzen. Sie waren identisch mit dem von *A. Einhorn* und *St. Jahn*[1]) dargestellten Nitrosamin des Camphoryl-glykocoll-äthylesters Formel VI. Eine Mischung des aus Camphoryl-methyl-aminoessigsäure-äthylester erhaltenen Nitrosamins mit dem nach *Einhorn* und *Jahn* dargestellten Nitrosamin (Smp. 106°, Lit. 105°) schmolz ebenfalls bei 106°. Die *Liebermann*'sche Reaktion war stark positiv. Hier war also eine CH_3-Gruppe durch das NO-Radikal verdrängt worden.

0,1214 g Subst. gaben 10,5 cm³ N_2 (11°, 733,5 mm)
$C_{14}H_{22}O_4N_2$ Ber. N 9,93 Gef. N 9,90%

[1]) B. **35**, 3662 (1902).

Camphoryl-methyl-aminoessigsäure-äthylester aus Monomethyl-aminocampher.

(Formel IV)

6 g frisch destillierter Monomethyl-aminocampher (Sdp. 109—110° unter 14 mm Druck), nach dem Verfahren von *P. Duden* und *W. Pritzkow*[1]) dargestellt, wurden mit 2,5 g Chloressigsäure-äthylester versetzt und am Rückflusskühler mit der blossen Flamme unter Umschütteln zum Sieden erhitzt. Sofort begann die Abscheidung einer dichten Krystallmenge. Es wurde noch ungefähr eine Minute weiter erhitzt, um die Reaktion zu vervollständigen, und dann abgekühlt. Die abgeschiedenen Krystalle von Monomethyl-aminocampher-chlorhydrat wurden mit Wasser herausgelöst, das wasserunlösliche Öl wurde in Äther aufgenommen und die ätherische Lösung mehrmals mit verdünnter Salzsäure ausgezogen. Die salzsaure Lösung wurde mit Soda alkalisch gemacht und wieder ausgeäthert. Nach dem Trocknen über Magnesiumsulfat wurde der Äther abdestilliert und das zurückbleibende Basengemisch im Vakuum von 9 mm fraktioniert. Zuerst ging von 110—130° eine unscharf siedende Flüssigkeit über, die hauptsächlich unveränderten Monomethyl-aminocampher enthielt. Dann kam eine Fraktion vom Sdp. 164—165° unter 9 mm Druck; sie wurde nochmals destilliert und ging dann ziemlich konstant bei 164—165° unter 9 mm Druck über (2,6 g).

Ein Teil dieser Base wurde in absolutem Äther gelöst und mit chlorwasserstoffhaltigem Äther gefällt. Der Äther wurde verjagt und der weisse Rückstand aus heissem Essigester umkrystallisiert. Beim Erkalten schied sich das Camphoryl-methyl-aminoessigsäure-äthylester-chlorhydrat in schönen, weissen, gedrungenen Krystallen vom Smp. 158—159° aus. In Wasser und auch in Alkohol sehr leicht, in Essigester ziemlich schwer löslich.

3,447 mg Subst. gaben 0,142 cm³ N_2 (15°, 743 mm)
$C_{15}H_{26}O_3NCl$ Ber. N 4,61 Gef. N 4,77%

Die Reaktion zwischen Dimethyl-aminocampher und Chloressigsäure-methylester verlief ganz analog der mit dem Äthylester. Neben Trimethyl-camphoryl-ammoniumchlorid (Perchlorat) entstand Camphoryl-methyl-aminoessigsäure-methylester, Sdp.$_{11\ mm}$ 159°, farbloses Öl.

0,2113 g Subst. gaben 10,6 cm³ N_2 (13°, 748 mm)
$C_{14}H_{23}O_3N$ Ber. N 5,53 Gef. N 5,80%

Das Chlorhydrat, weisse, gedrungene Nadeln, schmilzt bei 155°.

0,2035 g Subst. gaben 8,4 cm³ N_2 (12°, 743,5 mm)
0,1125 g Subst. gaben 4,6 cm³ N_2 (12°, 747,5 mm)
$C_{14}H_{24}O_3NCl$ Ber. N 4,84% Gef. N 4,77; 4,75%

Bei allen derartigen Synthesen wurde stets eine gewisse Menge Chloressigester unverändert zurückgewonnen.

Beim Erhitzen von Camphoryl-methyl-aminoessigsäure-methylester mit Methylbromid verlief die Reaktion wie oben beschrieben; neben Trimethyl-camphoryl-ammoniumbromid entstand Bromessigsäure-methylester, mit Benzylpiperidin bildete er das schon von *Wedekind*[2]) beschriebene Derivat: Benzylpiperidinium-bromid-essigsäure-methylester.

Camphoryl-methyl-aminoessigsäure-methylester wurde andrerseits aus Monomethyl-aminocampher und Chloressigsäure-methylester dargestellt. Öl, Sdp.$_{11\ mm}$ 159°. Sein Chlorhydrat, weisse derbe Krystalle, schmilzt bei 155°.

0,1636 g Subst. gaben 6,95 cm³ N_2 (12°, 748 mm)
$C_{14}H_{24}O_3NCl$ Ber. N 4,84% Gef. N 4,94%

[1]) B. **32**, 1540 (1899).
[2]) *Wedekind*, A. **318**, 106 (1901).

Camphoryl-dimethyl-ammonium-bromid-essigsäure-äthylester. (Camphoryl-dimethyl-glycin-äthylester-bromhydrat) Formel VII.

7,5 g frisch destillierter Dimethyl-aminocampher wurden mit 6,5 g Bromessigsäure-äthylester mehrere Tage stehen gelassen, das Gemisch erstarrte zu einer harten kolophoniumartigen, hellgelben Masse. Sie wurde in Wasser aufgelöst, durch sorgfältiges Ausäthern von unveränderten Ausgangsmaterialien befreit, und die Lösung dann in einem heizbaren Vakuumexsikkator bei gelinder Temperatur eingedunstet und getrocknet, so wurde eine fast farblose, durchsichtige, spröde Masse erhalten, die, über Phosphorpentoxyd getrocknet, zur Analyse verwendet wurde.

Farblose, sehr hygroskopische, bitter schmeckende, glasige Masse, in Wasser und in Alkohol sehr leicht, in Äther und in Benzol schwer löslich, lässt sich nicht umkrystallisieren; bei den Versuchen, sie aus einer Mischung von Essigester und Alkohol umzukrystallisieren, entstand etwas Dimethyl-aminocampher, der Rest verharzte.

0,1531 g Subst. gaben 5,15 cm³ N_2 (12°, 742,5 mm)
0,2539 g Subst. gaben 9,02 cm³ N_2 (11°, 730 mm)
0,2529 g Subst. gaben 0,1307 g AgBr
0,1842 g Subst. gaben 0,0954 g AgBr

$C_{16}H_{28}O_3NBr$ Ber. N 3,87 Br 22,07%
Gef. „ 3,88; 4,04 „ 21,99; 22,04%

Perchlorat. Aus der wässrigen Lösung des Camphoryl-dimethyl-ammonium-bromid-essigsäure-äthylesters fällte verdünnte Perchlorsäure ein anfangs öliges, allmählich aber fest werdendes Perchlorat aus, das aus heissem Wasser umkrystallisiert in schönen, langen, seidigen Nadeln vom Schmelzpunkt 74° erhalten wurde.

4,400 mg Subst. gaben 8,190 mg CO_2 und 2,895 mg H_2O
13,506 mg Subst. gaben 0,452 cm³ N_2 (16°, 747,5 mm)
6,537 mg Subst. gaben 0,212 cm³ N_2 (16,5°, 738 mm)
0,3075 g Subst. gaben 0,1151 g AgCl

$C_{16}H_{28}O_7NCl$ Ber. C 50,30 H 7,39 N 3,67 Cl 9,29%
Gef. „ 50,76 „ 7,36 „ 3,89; 3,71 „ 9,26%

Wurde die wässrige Lösung des Camphoryl-dimethyl-ammonium-bromid-essigsäure-äthylesters mit Natronlauge versetzt, so trübte sie sich sofort. Beim leichten Kochen schied sich ein Öl ab, das in Äther aufgenommen wurde, nach dem Verjagen des Äthers blieb ein basisches Öl zurück, das mit Perchlorsäure die bekannten Nadeln des Dimethyl-aminocampher-perchlorates vom Smp. 229 230° gab. Mischschmelzpunkt mit Dimethyl-aminocampher-perchlorat aus synthetischem Dimethyl-aminocampher 229 bis 229,5°.

Camphoryl-betain. Formel VIII.

Eine wässrige Lösung von Camphoryl-dimethyl-ammonium-bromid-essigsäure-äthylester wurde mit überschüssigem, frisch gefälltem Silberoxyd längere Zeit durchgeschüttelt und dann durch Filtrieren vom entstandenen Silberbromid und vom überschüssigen Silberoxyd befreit. Beim Einengen im Vakuumexsikkator schied

sich fein verteiltes Silber ab, die Lösung wurde filtriert und weiter eingedunstet, dabei schied sich noch mehrmals Silber aus, häufig in Form eines Spiegels. Schliesslich wurde die silberfreie Lösung zur Trockne eingedunstet. Auf diese Weise wurde eine neutral reagierende, amorphe Masse erhalten, die noch Spuren von Halogen enthielt, deshalb wurde die Substanz wieder in Wasser gelöst und nochmals mit Silberoxyd behandelt. Dabei schien sich ein Teil des Silberoxyds zu lösen, denn beim nochmaligen Eindunsten wurden wieder Silberniederschläge erhalten. Mit der berechneten Menge Silberoxyd lässt sich also keine bromfreie Lösung darstellen, es muss viel mehr davon zugegeben werden, anstatt zwei Mol. drei bis vier Mol. Die endlich brom- und silberfrei erhaltene Lösung wurde im heizbaren Vakuumexsikkator bei ca. 35° eingedunstet und hinterliess das Camphoryl-betain als harte, weisse Masse von strahliger, krystalliner Struktur. Sie war in Wasser und in Alkohol leicht löslich und reagierte auf Lackmus vollkommen neutral. Das Camphoryl-betain konnte bis jetzt noch nicht umkrystallisiert werden, doch wurde es beim völligen Eindunsten der alkoholischen Lösung in derben, glänzenden, farblosen Krystallen vom Smp. 198° erhalten.

0,1488 g Subst. gaben 0,3582 g CO_2 und 0,1230 g H_2O
0,1099 g Subst. gaben 5,45 cm³ N_2 (11°, 730 mm)
$C_{14}H_{23}O_3N$ Ber. C 66,35 H 9,15 N 5,53%
Gef. „ 65,65 „ 9,25 „ 5,65%

Perchlorat. Die wässrige Lösung des Camphoryl-betains gab mit Perchlorsäure feine Krystalldrusen eines Perchlorates; aus heissem Wasser umkrystallisiert zeigte es den Schmelzpunkt 232°.

0,0870 g Subst. gaben 0,1518 g CO_2 und 0,0535 g H_2O
0,1697 g Subst. gaben 5,90 cm³ N_2 (14°, 725 mm)
0,1464 g Subst. gaben 0,0602 g AgCl
$C_{14}H_{24}O_7NCl$ Ber. C 47,50 H 6,84 N 3,96 Cl 10,03%
Gef. „ 47,59 „ 6,88 „ 3,88 „ 10,17%

Einwirkung von Camphoryl-dimethyl-glycinester-bromhydrat auf Dimethyl-aminocampher.

(Vergl. die entspr. Formeln I, II, III, IV mit dem Chlorhydrat).

2 g Camphoryl-dimethyl-ammonium-bromid-essigsäure-äthylester wurden mit 2 g Dimethyl-aminocampher einige Stunden auf dem Wasserbade erhitzt. Allmählich schieden sich feine, farblose Krystallnadeln ab, die, in Wasser gelöst und durch Ausäthern vom unveränderten Dimethyl-amino-campher und andern wasserunlöslichen Produkten befreit, mit verdünnter Perchlorsäure ein Perchlorat gaben, das mit Trimethyl-camphoryl-ammonium-perchlorat identisch war. (Keine Depression des Mischschmelzpunktes, während eine Mischung mit Dimethyl-aminocampher-perchlorat eine Depression von 38° gab.)

Camphoryl-dimethyl-oxyäthyl-ammonium-bromid.
Camphoryl-cholin-bromhydrat.

Formel IX.

7,8 g Dimethyl-aminocampher und 5 g Äthylen-bromhydrin wurden während mehrerer Tage auf dem Wasserbade erhitzt. Allmählich entstand eine feste, glasige Masse, sie wurde in Wasser gelöst, die wenigen unlöslichen Öltropfen von unverändertem Ausgangsmaterial wurden durch mehrmaliges Ausäthern entfernt. Die wässrige Lösung wurde im heizbaren Vakuumexsikkator bei gelinder Erwärmung eingedunstet, so wurde das Camphoryl-cholin-bromhydrat als amorphe Masse erhalten.

Es ist eine farblose, bitter, daneben mentholartig schmeckende, sehr hygroskopische Substanz, die anscheinend nicht krystallinisch ist. Sie ist in Wasser, in Alkohol und in Essigester sehr leicht löslich und konnte aus keinem Lösungsmittel umkrystallisiert werden. Mit Perchlorsäure entstand ein in kaltem Wasser nur mässig lösliches, öliges Perchlorat, das aber nie in fester Form erhalten werden konnte.

0,2996 g Subst. gaben 12,1 cm³ N_2 (12°, 734 mm)
0,1936 g Subst. gaben 0,1122 g AgBr
$C_{14}H_{26}O_2NBr$ Ber. N 4,38 Br 24,96%
Gef. „ 4,61 „ 24,66%

Versetzt man eine Lösung des Camphoryl-cholin-bromhydrates in der Kälte mit etwas Natronlauge, so trübt sich die Lösung sofort. Äthert man dann aus, verdunstet den Äther und behandelt den Rückstand mit einigen Tropfen Perchlorsäure, so erhält man ein Perchlorat vom Schmelzpunkt des Dimethyl-aminocampher-perchlorates. Eine Probe von Camphoryl-cholin-bromhydrat wurde mit gesättigter Bariumhydroxydlösung am Rückflusskühler gekocht. Der Versuch verlief ganz analog wie der mit Natronlauge. Das erhaltene Öl gab mit verdünnter Perchlorsäure sofort einen dicken, weissen Niederschlag, Smp. 229°, Mischschmelzpunkt mit Dimethyl-aminocampher-perchlorat 229°.

Camphoryl-dimethyl-oxyäthyl-ammonium-hydroxyd. Camphoryl-cholin.

(Formel X.)

Eine wässrige Lösung von Camphoryl-cholin-bromhydrat wurde mit der berechneten Menge von frisch dargestelltem feuchten Silberoxyd durchgeschüttelt und vom gebildeten Silberbromid durch Filtrieren getrennt; da aber die Lösung noch nicht halogenfrei war, wurde sie noch zweimal mit Silberoxyd durchgeschüttelt. Beim dritten Male färbte sich das Gemisch dunkel unter Abscheidung von fein verteiltem Silber. Sofort wurde filtriert, diesmal war nun die Lösung halogenfrei. Sie wurde im heizbaren Vakuumexsikkator eingedunstet, wobei sich nochmals ein wenig Silber ausschied. Nach dem

völligen Eindunsten blieb eine amorphe, leicht bräunlich gefärbte, bittersüss schmeckende, klebrige, hygroskopische Masse zurück, deren wässrige Lösung stark alkalisch reagierte. Eine Probe wurde über Phosphorpentoxyd getrocknet und ohne weitere Reinigung analysiert, da sich das Produkt nicht umkrystallisieren liess.

0,1688 g Subst. gaben 8,10 cm³ N_2 (10°, 742 mm)
$C_{14}H_{27}O_3N$ Ber. N 5,45 Gef. N 5,58%

Bei der optischen Untersuchung wurde aber gefunden, dass sich Camphoryl-cholin nicht völlig unzersetzt eindunsten lässt, denn es löste sich nachher nicht mehr vollständig klar in Wasser auf, eine kleine Menge schmieriger Anteile blieb ungelöst. Mit Perchlorsäure entstand ein öliges, nie fest werdendes Perchlorat.

Goldkomplexsalz. Die wässrige Lösung des Camphoryl-cholins wurde mit verdünnter Salzsäure angesäuert und mit Tetrachloroaurisäure versetzt. Sofort fiel ein gelber, pulveriger Niederschlag aus, der abgesaugt, getrocknet und ohne weitere Reinigung analysiert wurde. Beim Umkrystallisieren aus heissem Wasser wurden feine, gekreuzte, prismatische, grünlich-gelbe Kryställchen erhalten, deren Analyse aber weniger gut stimmte. Wurde aus einem Gemisch von Wasser und Alkohol umkrystallisiert, so konnte deutlich ein Geruch nach Aldehyd wahrgenommen werden, auch schied sich etwas feinverteiltes Gold ab.

Aus Wasser umkrystallisiert (Schmelzpunkt 112°):

0,3748 g Subst. gaben 0,1301 g Au
$C_{14}H_{26}O_2NCl_4Au$ Ber. Au 34,04 Gef. Au 34,71%

Aus Wasser und Alkohol umkrystallisiert:

0,2218 g Subst. gaben 0,0776 g Au
Gef. Au 34,98%

Nicht umkrystallisiert (Schmelzpunkt 117—118°):

0,2541 g Subst. gaben 0,0859 g Au
0,2003 g Subst. gaben 0,0678 g Au
Gef. Au 33,82; 33,85%

Einwirkung von Salzsäure auf Camphoryl-cholin-bromhydrat.

Eine Probe von Camphoryl-cholin-bromhydrat wurde in Wasser gelöst und mit konz. Salzsäure mehrmals zur Trockne eingedampft. Dabei bildete sich ein Krystallbrei eines leicht löslichen halogenwasserstoffsauren Salzes, nach dem Behandeln mit Perchlorsäure wurde das ölige Produkt in viel Wasser unter Zusatz von Tierkohle längere Zeit gekocht, filtriert und stehen gelassen. Langsam krystallisierten schöne, glänzende Blättchen aus. Man erhielt durch Umkrystallisieren aus wenig heissem Wasser prächtige, glänzende, borsäureähnliche Blättchen vom Smp. 237—238°. Die Analysen ergaben, dass ein Dimethyl-camphoryl-vinyl-ammonium-perchlorat (Camphoryl-neurin-perchlorat) entstanden war, Formel XI.

4,375 mg Subst. gaben 8,435 mg CO_2 und 2,960 mg H_2O
0,1534 g Subst. gaben 5,85 cm³ N_2 (11°, 732,8 mm)
0,1147 g Subst. gaben 0,0507 g AgCl
$C_{14}H_{24}O_5NCl$ Ber. C 52,23 H 7,52 N 4,36 Cl 11,02%
Gef. „ 52,58 „ 7,57 „ 4,36 „ 10,94%

Durch weiteres Auskrystallisierenlassen der oben beschriebenen mit Tierkohle gekochten Lösung entstanden krystallisierte Anteile, die bedeutend tiefer schmolzen als das reine Camphoryl-neurin-perchlorat. Sie konnten durch mühseliges fraktioniertes Krystallisieren in das etwas leichter lösliche Camphoryl-neurin-perchlorat vom Smp. 237—238° und in ein neues schwerer lösliches Perchlorat vom Smp. 130° zerlegt werden. Ein Mischschmelzpunkt dieses Körpers vom Smp. 130° mit Camphoryl-neurin-perchlorat lag bei 120—143°. Die Menge dieser Substanz reichte aber nicht zu einer Konstitutionsbestimmung. Die Analysen ergaben folgende Werte:

0,1351 g Subst. gaben 4,85 cm³ N_2 (9°, 743 mm)
0,1503 g Subst. gaben 0,0967 g AgCl
0,1584 g Subst. gaben 0,1007 g AgCl
Gef. N 4,20 Cl 15,92; 15,73%

Einwirkung von Acetylchlorid auf Camphoryl-cholin.

Die freie, über Phosphorpentoxyd getrocknete Ammoniumbase, Camphoryl-cholin, wurde mit überschüssigem Acetylchlorid an einem mit einem Calciumchloridrohr verschlossenen Rückflusskühler bis zum Aufhören der Salzsäureentwicklung gekocht. Dann wurde das unveränderte Acetylchlorid auf dem Wasserbade verjagt und die Salzsäure durch wiederholtes Eindampfen mit Wasser möglichst entfernt. Nach dem Zusatz von Perchlorsäure und dem Umkrystallisieren mit Tierkohle erhielt man schöne Krystalle des Camphoryl-neurin-perchlorates vom Smp. 233°. Merkwürdigerweise ging der Schmelzpunkt beim weiteren Umkrystallisieren dieses Perchlorates herunter auf 130—150°.

Bei einem zweiten Versuche wurde nach dem Verjagen des Acetylchlorides nicht weiter mit Wasser erwärmt; es blieb ein gelbroter Syrup zurück, aus dem sich einige wenige Krystallnadeln ausschieden. Dieses Produkt wurde noch nicht weiter untersucht; vielleicht liegt das Acetylderivat des Camphoryl-cholins vor. Es scheint kein Camphoryl-neurin zu sein, da es kein krystallisierendes Perchlorat gibt.

Camphoryl-dimethyl-bromäthyl-ammonium-bromid. (Formel XII.)

11,7 g Dimethyl-aminocampher und 11,3 g Äthylenbromid wurden in einem Bombenrohr 45 Stunden im Wasserbade erhitzt. Es entstand eine feste, braune, von weissen Kryställchen durchsetzte Masse, das Reaktionsprodukt war fast ganz in Wasser löslich und reagierte auf Kongopapier schwach sauer. Die braun gefärbte Lösung wurde mit Äther ausgeschüttelt, dann mit Tierkohle gekocht und filtriert. Beim Eindunsten wurde eine bräunliche, feste, amorphe Masse erhalten, die sich nur schwierig reinigen liess, deshalb wurde die wässrige Lösung gleich weiter verarbeitet.

Ein Drittel davon wurde mit feuchtem Silberoxyd (aus 8,45 g Silbernitrat und 2 g Natriumhydroxyd) eine halbe Stunde geschüttelt; bald schied sich ein starker Silberspiegel ab. Die durch Filtrieren vom Silberbromid und vom Silber getrennte Lösung reagierte sehr stark alkalisch, mit Perchlorsäure und mit Tetrachloroaurisäure gab sie die unten beschriebenen Salze des Camphoryl-neurins (Formel XI). Beim Eintrocknen im Vakuumexsikkator bei 30—40° zersetzte sich aber das Präparat etwas, es löste sich in Wasser nicht wieder ganz klar auf, mit Perchlorsäure entstand dann ein zu tief schmelzendes Salz.

Perchlorat. Eine Probe der frisch dargestellten, das Camphoryl-neurin enthaltenden Lösung wurde mit Perchlorsäure versetzt. Sofort fiel ein weisser Niederschlag aus; zur Entfernung von schmierigen Anteilen wurde mit Tierkohle gekocht und heiss filtriert; beim Erkalten schieden sich die schönen, oben beschriebenen Blättchen des Camphoryl-neurin-perchlorates aus, die den Smp. 237 238° zeigten und mit dem aus Camphoryl-cholin-bromid mit Salzsäure dargestellten Präparate identisch waren.

Goldkomplexsalz. Die wässrige Lösung des Camphoryl-neurins wurde mit Salzsäure angesäuert und mit Tetrachloroaurisäure-lösung versetzt; sofort fiel ein hellgelbes, flockiges Goldkomplexsalz aus; es war in Wasser schwer löslich, konnte aus sehr viel heissem Wasser umkrystallisiert werden und wurde so in schönen, hellgelben, glänzenden Blättchen vom Smp. 213—218° erhalten.

0,1349 g Subst. gaben 0,0474 g Au

$C_{14}H_{24}ONCl_4Au$ Ber. Au 35,14 Gef. Au 35,14%

Chlor-acetyl-aminocampher. (Formel XIII.)

64,5 g frisch destillierter Aminocampher wurden in 240 cm³ absolutem Benzol gelöst, mit 32 g reinem Pyridin versetzt und mit Eis gut gekühlt. Dann gab man durch einen Rückflusskühler allmählich 52 g Chlor-acetylchlorid zu, sofort schied sich unter Erwärmung ein dicker, weisser Niederschlag von Pyridin-chlorhydrat aus. Das Gemisch wurde über Nacht stehen gelassen, dann mit Wasser versetzt und kräftig durchgeschüttelt; die wässrige Lösung wurde von der Benzollösung getrennt und letztere über geglühtem Magnesiumsulfat getrocknet, dann wurde das Benzol abdestilliert und der Rückstand unter vermindertem Druck fraktioniert. Chlor-acetyl-aminocampher wurde so als dicke, gelbe, zähflüssige, klebrige Masse vom konstanten Sdp. 194° unter 13 mm Druck erhalten. Der Sdp. im Hochvakuum von 0,007 mm Hg lag bei 114°.

Ausbeute: 76,3 g = 81 % der Theorie.

0,1941 g Subst. gaben 0,4218 g CO_2 und 0,1271 g H_2O
0,2120 g Subst. gaben 11,2 cm³ N_2 (15°, 726 mm)
0,1642 g Subst. gaben 0,0967 g AgCl

$C_{12}H_{18}O_2NCl$ Ber. C 59,11 H 7,45 N 5,75 Cl 14,56%
Gef. „ 59,27 „ 7,33 „ 5,87 „ 14,57%

Chlorhydrat. Aus der ätherischen Lösung des Chlor-acetyl-aminocamphers liess sich mit Chlorwasserstoffgas ein weisses, sehr hygroskopisches, salzsaures Salz ausfällen, das aber an der Luft sofort zu einer klebrigen Masse zerfloss.

Einwirkung von Ammoniak. 13 g Chlor-acetyl-aminocampher wurden in absolutem Alkohol gelöst, im Eis-Kochsalzkältegemisch mit trockenem Ammoniakgas gesättigt und mehrere Tage in einer Druckflasche stehen gelassen. Bald schieden sich Krystalle von Ammoniumchlorid ab, die Flasche wurde geöffnet, die Lösung nochmals mit Ammoniak gesättigt und wieder stehen gelassen. Dann wurde von dem abgeschiedenen Ammoniumchlorid abfiltriert und mit Alkohol nachgewaschen, das Filtrat wurde eingedunstet und im Vakuumexsikkator getrocknet. Es entstand eine gelbbraune, feste, etwas klebrige Masse, die fast ganz in Benzol löslich war. Zurück blieben nur Spuren eines weissen, in Salzsäure löslichen Körpers, von dem jedoch nicht genügend erhalten wurde, um eine genauere Untersuchung durchzuführen. Die gelbbraune, harzige Hauptmasse konnte aus keinem Lösungsmittel zur Krystallisation gebracht werden. Ihre nähere Untersuchung steht noch aus, ebenso das Studium des Einwirkungsproduktes von Monomethylamin auf das Chloracetyl-derivat.

Dimethyl-amino-acetyl-aminocampher. (Formel XIV.)

13,5 g Chlor-acetyl-aminocampher wurden in 5 cm^3 absolutem Alkohol gelöst, im Eis-Kochsalzkältegemisch gut gekühlt, mit 5 g wasserfreiem Dimethylamin versetzt und in einer gut verschlossenen Flasche mit eingeschliffenem Glasstopfen stehen gelassen. Bald schieden sich Krystallblättchen von Dimethylamin-chlorhydrat ab, das Gemisch erwärmte sich und gab ziemlich starken Überdruck. Zur Vervollständigung der Reaktion wurde das Produkt noch einige Stunden auf dem Wasserbade erwärmt. Nach dem Abkühlen wurde es mit Wasser versetzt, ausgeäthert und die ätherische Lösung über geglühtem Magnesiumsulfat getrocknet. Nach dem Abdestillieren des Äthers blieb ein gelbes Öl zurück, das mit 20-proz. Perchlorsäure sofort eine weisse, feste Masse gab. Sie liess sich sehr gut aus heissem Wasser umkrystallisieren, wobei das Perchlorat des Dimethyl-aminoacetyl-aminocamphers in warzenförmigen, weissen Krystallen vom Smp. 228° erhalten wurde.

0,0751 g Subst. gaben 0,1316 g CO_2 und 0,0491 g H_2O
0,1662 g Subst. gaben 11,5 cm^3 N_2 (12°, 733 mm)
0,1328 g Subst. gaben 0,0539 g AgCl

$C_{14}H_{25}O_6N_2Cl$	Ber. C 47,64	H 7,15	N 7,94	Cl 10,05%
	Gef. „ 47,79	„ 7,32	„ 7,88	„ 10,04%

(Acet-amino-camphoryl)-dimethyl-ammonium-bromid-essigsäure-äthylester.

Bromid des (Acetamino-camphoryl)-dimethyl-glycin-äthylesters.
(Formel XV.)

10,7 g Dimethyl-amino-acetyl-aminocampher versetzte man mit 9 g Brom-essigsäure-äthylester und schüttelte gut durch. Das Gemisch erwärmte sich unter Bildung einer dicken, zähflüssigen Masse; nach zweistündigem Stehen wurde sie in Wasser gelöst und von den nicht umgesetzten Ausgangsmaterialien durch siebenmaliges Ausäthern gereinigt. Die wässrige Lösung wurde im Vakuumexsikkator eingedunstet und zum Schluss über Phosphorpentoxyd getrocknet. So wurde das Anlagerungsprodukt, ein (Acet-amino-camphoryl)-dimethyl-ammoniumbromid-essigsäure-äthylester als harte, spröde, fast farblose, kolophoniumartige Masse erhalten.

Perchlorat. Ihre wässrige Lösung gab mit verdünnter Perchlorsäure ein anfangs öliges, bald aber fest werdendes Perchlorat, das in heissem Wasser ziemlich, in kaltem sehr schwer löslich war und aus der heissen wässrigen Lösung beim Erkalten in feinen, weissen, nadeligen Krystalligeln vom Smp. 135° auskrystallisierte.

0,1191 g Subst. gaben 0,2158 g CO_2 und 0,0748 g H_2O
0,1180 g Subst. gaben 6,5 cm^3 N_2 (10°, 743,5 mm)
0,1390 g Subst. gaben 0,0458 g AgCl

$C_{18}H_{31}O_8N_2Cl$	Ber. C 49,23	H 7,12	N 6,39	Cl 8,08%
	Gef. „ 49,42	„ 7,03	„ 6,42	„ 8,15%

Erwärmen mit verdünnter Natronlauge auf dem Wasserbade führt zu baldiger Zersetzung.

(Acet-amino-camphoryl)-betain. (Formel XVI.)

Die wässrige Lösung des (Acet-amino-camphoryl)-dimethylammonium-bromid-essigsäure-äthylesters wurde mit frisch gefälltem Silberoxyd durchgeschüttelt, die Lösung durch Filtrieren vom überschüssigen Silberoxyd und vom Silberbromid befreit und im Exsikkator eingedunstet. Bald schieden sich schöne, gedrungene, weisse Krystalle ab, die sich gut aus heissem Wasser oder aus heissem Alkohol umkrystallisieren liessen und dann bei 248° schmolzen. Geschmack bittersüss.

(Acet-amino-camphoryl)-betain ist in heissem Wasser und in heissem Alkohol ziemlich leicht, aber schwer löslich in kaltem Wasser und in kaltem Alkohol. In den meisten organischen Lösemitteln ist es hingegen unlöslich. Ziemlich gut löst es sich bei Zimmertemperatur in einer Mischung von Wasser und Pyridin (3 : 1).

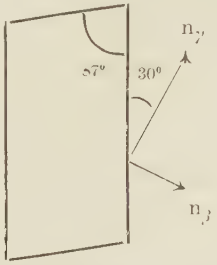
0,0916 g Subst. gaben 0,2085 g CO_2 und 0,0718 g H_2O
0,1068 g Subst. gaben 0,2419 g CO_2 und 0,0777 g H_2O
0,1377 g Subst. gaben 10,55 cm³ N_2 (12°, 754,5 mm)
0,0865 g Subst. gaben 6,7 cm³ N_2 (9,5°, 732 mm)

$C_{16}H_{26}O_4N_2$ Ber. C 61,89 H 8,45 N 9,03%
Gef. „ 62,08; 61,77 „ 8,77; 8,14 „ 8,98; 8,90%

Die krystallographischen Untersuchungen wurden von Herrn Professor Dr. *M. Reinhard* und Herrn *F. Spaenhauer* im mineralogischen Institut der Universität Basel ausgeführt; wir möchten ihnen an dieser Stelle unsern besten Dank aussprechen.

(Acet-amino-camphoryl)-betain krystallisiert in weissen, blättrigen oder rosettenförmigen Aggregaten, die ein Messen der Einzelindividuen mit dem Goniometer nicht gestatten. Die mikroskopische Untersuchung von zerstossenem Material ergab folgendes:

Die Krystalle besitzen eine gute Spaltbarkeit. Beim Pulverisieren erhält man Spaltplättchen, die alle gleich orientiert sind. Ausser dieser einen guten Spaltbarkeit finden sich noch zwei andere Spaltrichtungen, die einen Winkel von 87° miteinander bilden. Sie sind weniger gut als die erste und konnten auf dem Universaldrehtisch nicht genau eingestellt werden, da sie die Präparate nicht vollständig durchsetzen. Sie stehen aber wahrscheinlich senkrecht auf die Hauptspaltrichtung und bilden oft die Begrenzung der Spaltplättchen, die dann beinahe rechteckig erscheinen.



Optisches: Die Krystalle sind zweiachsig positiv, und die Auslöschungsschiefe von n_γ beträgt 30° im spitzen Winkel. Im Konoskop sieht man den Austritt einer sehr stumpfen Mittellinie n_α. Eine optische Achse konnte auch mit Hilfe des Universal-

drehtisches nicht ins Gesichtsfeld gebracht werden; der Achsenwinkel ist also kleiner als 40°. Nach der Einbettungsmethode wurden folgende Brechungsindices bestimmt: $n_\gamma = 1{,}557$, $n_\beta = 1{,}53$ (zwischen 1,522 und 1,536), n_α konnte nicht bestimmt werden, ist aber infolge des kleinen Achsenwinkels nur wenig geringer als n_β. Die Differenz $n_\gamma - n_\beta = 0{,}027$ entspricht also beinahe der maximalen Doppelbrechung.

Da die Auslöschung nicht gerade oder symmetrisch ist, kommt nur das monokline oder das trikline Krystallsystem in Frage, zwischen denen nicht sicher entschieden werden kann. Wahrscheinlich krystallisiert das (Acet-amino-camphoryl)-betain monoklin; die Hauptspaltrichtung wäre dann (010), die beiden andern entsprächen zwei Flächen aus der Querzone und die krystallographische *b*-Achse fiele mit der stumpfen Mittellinie n_α zusammen.

Perchlorat. (Acet-amino-camphoryl)-betain wurde in verdünnter Salzsäure gelöst und mit Perchlorsäure versetzt; der ausfallende weisse Niederschlag wurde mehrmals aus heissem Wasser umkrystallisiert und in dichten, kugeligen Krystalligeln vom Smp. 217° erhalten.

0,0993 g Subst. gaben 0,1697 g CO_2 und 0,0583 g H_2O
0,1111 g Subst. gaben 6,60 cm³ N_2 (9,5°, 729 mm)
0,1325 g Subst. gaben 0,0466 g AgCl

$C_{16}H_{27}O_8N_2Cl$	Ber. C 46,75	H 6,63	N 6,82	Cl 8,64%
	Gef. „ 46,61	„ 6.57	„ 6,80	„ 8,70%

(Acet-amino-camphoryl)-trimethyl-ammonium-chlorid. Dimethyl-amino-acetyl-aminocampher-chlormethylat. (Formel XVII.)

12 g Chlor-acetyl-aminocampher, in 5 cm³ absolutem Alkohol gelöst, versetzte man im Kältegemisch mit 5 g wasserfreiem Trimethylamin und liess in verschlossener Flasche drei Tage stehen. Das Gemisch wurde zuerst syrupartig dickflüssig, dann erstarrte es zu einer festen, weissen Masse, diese wurde mit absolutem Äther kräftig durchgearbeitet, um unveränderten Chlor-acetyl-aminocampher zu entfernen, dann wurde sie unter Ausschluss von Luftfeuchtigkeit auf einem Glasfiltertiegel abgesaugt und mit absolutem Äther nachgewaschen. Das entstandene Chlormethylat war in Wasser und in Alkohol sehr leicht löslich, schwer löslich in Essigester, fast unlöslich in Äther und in Benzol. Aus einem Gemisch von Alkohol und Essigester liess es sich umkrystallisieren und schmolz dann bei 224°. Es ist hygroskopisch und wird an der Luft rasch klebrig.

6,623 mg Subst. gaben 0,538 cm³ N_2 (17°, 738 mm)
0,2117 g Subst. gaben 0,1016 g AgCl

$C_{15}H_{27}O_2N_2Cl$	Ber. N 9,26	Cl 11,72%
	Gef. „ 9,28	„ 11,87%

Perchlorat. Eine wässrige Lösung des Chlormethylates wurde mit Perchlorsäure versetzt. Sofort fiel ein Salz aus, das sich aus heissem Wasser leicht umkrystallisieren liess und nach mehrmaligem Umkrystallisieren in schönen, glänzenden Blättchen vom Schmelzpunkt 110° erhalten werden konnte.

0,0767 g Subst. gaben 0,1382 g CO_2 und 0,0520 g H_2O
0,1232 g Subst. gaben 8,18 cm³ N_2 (9°, 733 mm)
0,1761 g Subst. gaben 0,0693 g AgCl

$C_{15}H_{27}O_6N_2Cl$	Ber. C 49,09	H 7,42	N 7,64	Cl 9,67%
	Gef. „ 49,14	„ 7,59	„ 7,66	„ 9,74%

Goldkomplexsalz. Aus der wässrigen Lösung des Chlormethylates fiel bei Zusatz von Tetrachloroaurisäure-lösung ein schönes Goldkomplexsalz aus, das aus heissem Wasser in feinen, hellorangegelben Nädelchen vom Smp. 175° auskrystallisierte.

4,015 mg Subst. gaben 4,365 mg CO_2 und 1,610 mg H_2O
0,3017 g Subst. gaben 0,0987 g Au

$C_{15}H_{27}O_2N_2Cl_4Au$ Ber. C 29,69 H 4,49 Au 32,53%
Gef. „ 29,65 „ 4,49 „ 32,71%

(Acet-amino-camphoryl)-trimethyl-ammonium-hydroxyd. Trimethyl-oxy-ammonium-acetyl-aminocampher. (Formel XVIII.)

7,6 g (Acet-amino-camphoryl)-trimethyl-ammonium-chlorid wurden in Wasser gelöst und mit einer Aufschlämmung von frisch dargestelltem Silberoxyd (aus 8,45 g Silbernitrat) vermischt und gut durchgeschüttelt. Nach dem Filtrieren blieb eine stark alkalisch reagierende Lösung zurück, die im Vakuumexsikkator eingedunstet wurde, dabei schied sich ein Silberspiegel ab. Die Lösung wurde filtriert und zur Trockne eingedunstet. So wurde die freie quaternäre Base als hygroskopische, in Wasser sehr leicht lösliche, bittersüss schmeckende, glasige, amorphe Masse erhalten, die mit Perchlorsäure wieder ein Perchlorat gab, welches wie das aus dem (Acet-amino-camphoryl)-trimethyl-ammonium-chlorid dargestellte Perchlorat bei 110° schmolz. Ebenso gab die freie Base mit Tetrachloroaurisäure und verdünnter Salzsäure das gleiche Goldkomplexsalz vom Smp. 175° wie (Acet-amino-camphoryl)-trimethyl-ammonium-chlorid mit Goldchlorid (Mischschmelzpunkt 174°).

Curriculum vitae.

Ich, Werner Flatt, wurde am 13. Juni 1904 in Basel geboren als Sohn des Robert Flatt, Rektor der Obern Realschule, von Basel und seiner Gattin Emilie geb. Halter. Ich besuchte die hiesige Primarschule, dann das Untere Gymnasium und die Obere Realschule. Im Herbst 1923 erhielt ich das Maturitätszeugnis und immatrikulierte mich an der Universität Basel, um Chemie zu studieren. Ich arbeitete zuerst in der anorganischen Abteilung der Chemischen Anstalt unter Herrn Prof. Dr. F. Fichter, bei dem ich im W.-S. 1924/1925 den Posten des Vorlesungsassistenten für Elektrochemie versah. Im S.-S. 1926 war ich wegen Militärdienst für das ganze Semester dispensiert. Nach dem Vorexamen in anorganischer, analytischer und physikalischer Chemie im Februar 1927 arbeitete ich in der organischen Abteilung unter Herrn Prof. Dr. H. Rupe und bestand im Mai 1928 das Vorexamen in organischer Chemie. Im Juni 1928 begann ich unter der Leitung von Herrn Prof. Dr. H. Rupe die vorliegende Arbeit, die im Februar 1931 ihren Abschluss fand. Von Januar 1929 bis Februar 1931 war ich bei Herrn Prof. Dr. H. Rupe als Privatassistent tätig. Meine Teilexamina in Botanik (Januar 1929), in physikalischer Chemie (November 1929) und in Physik (Juli 1930) bestand ich bei den Herren Professoren Dr. G. Senn, Dr. A. L. Bernoulli und Dr. A. Hagenbach.

Während meines Studiums besuchte ich die Vorlesungen und Praktika folgender Herren Professoren und Dozenten:

A. L. Bernoulli, F. Bürki, F. Fichter, A. Hagenbach, H. Mohrmann, K. Nef, P. Ruggli, H. Rupe, A. Schmid, G. Senn und M. Wehrli.

Es ist mir eine angenehme Pflicht, allen diesen Herren meinen bleibenden Dank auszusprechen, insbesondere aber gebührt mein Dank Herrn Prof. Dr. H. Rupe für die vielen Ratschläge und Anregungen, die er mir während meiner Tätigkeit als Privatassistent noch in vermehrtem Masse zukommen liess.